

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



①2

**Gebrauchsmuster**

U1

- (11) Rollennummer G 94 03 581.4
- (51) Hauptklasse B01J 13/02  
Nebenklasse(n) B01J 19/08
- (22) Anmeldetag 03.03.94
- (47) Eintragungstag 28.04.94
- (43) Bekanntmachung  
im Patentblatt 09.06.94
- (54) Bezeichnung des Gegenstandes  
Beschichtetes Nanopulver und Vorrichtung zu  
dessen Herstellung
- (73) Name und Wohnsitz des Inhabers  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133  
Karlsruhe, DE

## Beschichtetes Nanopulver und Vorrichtung zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Nanopulver und eine Vorrichtung zu dessen Herstellung.

Ein beschichtetes Nanopulver ist aus der Veröffentlichung "A TEM Study of Oxides Formed on Ultrafine Fe, Cr, and Fe-Cr Particles" von S. A. Sethi und A. R. Thölen, NanoSTRUCTURED MATERIALS, Vol. 2, pp. 615-622, 1993 bekannt. Die einzelnen Partikel dieses Nanopulvers bestehen aus einem Kern aus einem Metall und einer Hülle, die aus dem Oxid des Metalls durch nachträgliche Oxidation gebildet ist. Die Partikel messen zwischen 5 und 50 nm im Durchmesser.

Aufgabe der Erfindung ist, ein beschichtetes Nanopulver anzugeben, dessen Kern aus einem nichtmetallischen Material besteht. Außerdem soll eine Vorrichtung vorgeschlagen werden, in der ein solches Nanopulver hergestellt werden kann.

Die Aufgabe wird durch ein Nanopulver mit den im Kennzeichen des ersten Schutzanspruchs angegebenen Merkmalen gelöst. Die Vorrichtung zur Herstellung des Nanopulvers ist Gegenstand des fünften Schutzanspruchs. In den abhängigen Ansprüchen werden bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung beschrieben.

Das erfindungsgemäße Nanopulver besteht aus einem Kern mit einem Durchmesser von 3 bis 50 nm, vorzugsweise von 4 bis 10 nm, besonders bevorzugt von 4 bis 5 nm, der von einer 1 bis 5 nm dicken Hülle umgeben ist.

Der Kern besteht aus einer Verbindung eines Metalls mit einem vorzugsweise mehrwertigen Nichtmetall. Als Metall kommen insbesondere die Metalle Aluminium, Zirkonium, Titan, Eisen und Chrom in Frage. Das Nichtmetall stellt vorzugsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff dar, so daß der Kern bevor-

zugt aus den Verbindungsklassen der Oxide, Nitride oder Carbide besteht.

Die Hülle besteht aus der Verbindungsklasse des Kerns, wobei der Metallbestandteil verschieden gewählt wird. Beispielsweise kann ein Kern aus Zirkoniumoxid mit einer Hülle aus Aluminiumoxid versehen werden.

Solche Nanopulver weisen besonders interessante mechanische, magnetische oder elektrostriktive Eigenschaften auf. Mit ihnen lassen sich Werkstoffe mit völlig neuen Eigenschaften herstellen.

Eine Ausführungsform der Vorrichtung zur Darstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Nanopulver ist in der Figur dargestellt. Anhand dieser Figur werden die wesentlichen Merkmale der Vorrichtung und das in der Vorrichtung ablaufende Verfahren näher erläutert.

Die Vorrichtung besteht aus einem beidseitig offenen Reaktionsrohr 1, das beispielsweise aus Quarzglas bestehen kann. Das in der Figur oben dargestellte erste offene Ende 2 des Reaktionsrohres 1 ist mit einer Vorrichtung 4 gasdicht verbunden, die die Durchströmung eines Reaktionsgases ermöglicht. Eine solche Vorrichtung 4 kann eine Pumpe oder Druckgasflasche mit angeschlossener, in das Reaktionsrohr 1 mündender Leitung sein.

Das Reaktionsgas wird vorzugsweise in einer Heizvorrichtung 11 vor Eintritt in das Reaktionsrohr 1 erhitzt. Die Heizvorrichtung 11 kann eine beheizte Fritte sein.

Das zweite offene Ende 3 des Reaktionsrohres 1 ist mit einer Pulversammelvorrichtung 5 verbunden. Die Verbindung ist vorzugsweise gasdicht. Die Pulversammelvorrichtung 5 nimmt das erzeugte Pulver auf.

000004

Im Reaktionsrohr 1 sind zwei räumlich voneinander getrennte Bereiche 6, 7 vorgesehen, in denen ein Mikrowellenplasma erzeugt werden kann. Auf jeder Seite des Hohlleiters kann jeweils ein Dämpfungsrohr 12 vorgesehen werden, das das Reaktionsrohr 1 außen umgibt und das das Austreten von Mikrowellenstrahlung verhindert. In jedes Dämpfungsrohr 12 mündet mitig eine Zuleitung 14 für Mikrowellenstrahlung, die einen rechteckigen Querschnitt aufweist, wobei die verschiedenen Querschnittsseiten im Verhältnis von 2:1 zueinander stehen können. Gegenüber der Zuleitung 14 befindet sich ein Kurzschlußschieber 13 mit demselben Querschnitt, durch den die Mikrowellenleistung auf den Bereich 6 bzw. 7 innerhalb des Reaktionsrohres konzentriert wird. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, die Resonanzbedingungen der Mikrowellenstrahlung im Reaktionsrohr 1 mit Hilfe eines Dreischraubentransformators exakt einzustellen. Hiermit kann ein Wirkungsgrad der Mikrowellenstrahlung in dem Bereich innerhalb des Reaktionsrohres 1 erhöht und das Zündverhalten des Plasmas verbessert werden.

An der Stelle des Dämpfungsrohres 12, in die die Zuleitung 14 und der Kurzschlußschieber 13 einmünden, werden zwei Rohrstutzen mit einer Länge  $d$  ausgebildet. Die Länge  $d$  der Stutzen soll mindestens die fünffache Länge des Innendurchmessers des Reaktionsrohres 1 betragen. Damit wird ein Austritt von Mikrowellenstrahlung aus der Vorrichtung verhindert. Der Innendurchmesser des Reaktionsrohres  $c$  soll wegen der Feldverzerrung seinerseits kleiner sein als die Hälfte der langen Querschnittsseite der Zuleitung 14. Außerdem darf der Innendurchmesser des Reaktionsrohres  $c$  ein Viertel der Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung nicht überschreiten. Das Dämpfungsrohr soll einen Durchmesser  $a$  aufweisen, der die Hälfte der Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung nicht übersteigt.

Die beiden voneinander räumlich getrennten Bereiche 6, 7 sollen mindestens den dreifachen, besser den achtfachen Innen-

0403581

03.03.94

Sowohl die verdampfbare Metallverbindung als auch das Reaktionsgas strömen in den ersten Plasmabereich 6. Die Temperatur eines Mikrowellenplasmas liegt zwischen 650 und 1300 K. Die Plasmatemperatur kann über die elektrische Feldstärke und/oder über den Gasdruck im Reaktionsrohr 1 eingestellt werden. Die Verweilzeit der verdampfbaren Metallverbindung in den beiden Plasmabereichen 6, 7 soll in der Größenordnung von 1 bis 10 Millisekunde liegen. Im Plasmabereich 6 dissoziiert die verdampfbare Metallverbindung zumindest teilweise; die Metallionen können mit dem ebenfalls dissoziierten Reaktionsgas eine Verbindung eingehen. Da einige Reaktionen wie z. B. die Reaktion von Metallchloriden mit Stickstoff nur mit geringer Ausbeute ablaufen, ist es zweckmäßig, in das Reaktionsrohr zusätzlich Wasserstoff oder Ammoniak einzuleiten. In diesem Fall verläuft die Reaktion thermodynamisch günstiger.

Im Plasmabereich bilden sich die Kerne der Nanopulver-Partikel. Die Kerne sind in der Figur durch einen ausgefüllten Kreis dargestellt. Kerne, die man durch Umsetzung von Metallchloriden mit Sauerstoff erhält, weisen im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von 4 bis 5 nm auf. Verwendet man anstatt von Sauerstoff Wasserdampf als Reaktionsgas, erhält man Teilchengrößen zwischen 10 und 30 nm.

Die im ersten Plasmabereich 6 gebildeten Kerne durchlaufen zusammen mit einer weiteren verdampfbaren Metallverbindung, die durch die Zuleitung 9 eingespeist wird, den zweiten Plasmabereich 7. Die zweite verdampfbare Metallverbindung wird nach den gleichen Grundsätzen ausgewählt wie die erste Metallverbindung, wobei jedoch ein anderes Metall gewählt wird.

Beim Durchlaufen des zweiten Plasmabereichs 7 wirken die Kerne als Kondensationskeime, so daß sich das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsgas und der zweiten verdampfbaren Metallverbin-

04.03.94

durchmesser des Reaktionsrohres (3·c bzw. 8·c) voneinander entfernt sein. Der maximale Abstand ergibt sich aus der Forderung, daß möglichst keine Agglomeration auftreten soll. Dies kann erreicht werden, wenn die Laufzeit zwischen den Bereichen 6, 7 unter 50 ms bleibt. Abhängig von dem gewählten Gasdurchsatz soll der Abstand der beiden Bereiche 1 m nicht übersteigen. Alle Angaben über den Abstand beziehen sich auf eine Messung jeweils von der Fläche des Hohlleiters bei den Bereichen 6 bzw. 7 aus.

Die Vorrichtung wird in der folgenden Weise betrieben: Über die Vorrichtung 4 wird, vorzugsweise über eine Heizvorrichtung 11, ein Strom von Reaktionsgas in das Reaktionsrohr eingeleitet. Das Reaktionsgas wird entsprechend der Verbindungsklasse gewählt, aus der der Kern und die Hülle der Partikel des beschichteten Nanopulvers bestehen. Sollen die Nanopulver aus Oxiden, Nitriden oder Carbiden bestehen, wird als Reaktionsgas Sauerstoff oder Wasserdampf, Stickstoff oder Ammoniak bzw. ein Kohlenwasserstoff wie Methan verwendet. Gegebenenfalls kann der Zusatz eines Trägergases vorgesehen werden. Ein Trägergaszusatz empfiehlt sich insbesondere, wenn das Reaktionsgas Sauerstoff darstellt, da damit eine Explosionsgefahr vermieden wird. Das Trägergas muß sich im Mikrowellenplasma inert verhalten. Als Trägergase eignen sich die Edelgase, in Sonderfällen auch Stickstoff. Der Anteil des Trägergases kann bis zu 97 % betragen.

Oberhalb des ersten Plasmabereichs 6 wird in das Reaktionsrohr durch die Zuleitung 8 eine verdampfbare Metallverbindung eingeleitet. Im allgemeinen eignen sich als verdampfbare Metallverbindung Metallhalogenide, insbesondere die Chloride oder Carbonyle. Die Metallverbindung kann in einer (nicht dargestellten) Heizvorrichtung auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der sie einen geeigneten Dampfdruck aufweist. Die Einleitung der Metallverbindung kann ebenfalls durch einen vorgeheizten Trägergasstrom erleichtert werden.

03.03.94

dung bevorzugt auf den Kernen niederschlägt und die Hülle des Kerns bildet.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Durchführungsbeispielen näher erläutert. Die Versuche wurden an einer Vorrichtung mit den folgenden Daten vorgenommen:

Frequenz der Mikrowellenstrahlung:	915 MHz
Hohlleiterwellenlänge:	43,7 cm
Breite des Hohlleiters:	247 mm
Durchmesser des Reaktionsrohres:	6 cm.

In allen Fällen wurden durch die Leitungen 8 und 9 Metallchloride mit mittlerer Verdampfungsrate eingespeist.

Beispiel Nr.:	1	2	3
erstes Chlorid:	AlCl <sub>3</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	ZrCl <sub>4</sub>
zweites Chlorid:	ZrCl <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
Produktcharakteristik:			
Kern:	amorph	kristallin	kristallin
Hülle:	kristallin	amorph	kristallin
Größe des Kerns:	4 - 6 nm	4 - 6 nm	3 - 4 nm
Dicke der Hülle:	2 - 3 nm	1 - 2 nm	2 - 3 nm
Bedingungen im Reaktionsrohr:			
Gasdurchsatz:	70 l/min	50 l/min	100 l/min
Temp. am Ausgang:	550 °C	480 °C	500 °C

94.0358.1

Kernforschungszentrum  
Karlsruhe GmbH  
ANR 1002597

Karlsruhe, den 1. März 1994  
PLA 9413 Rü/he

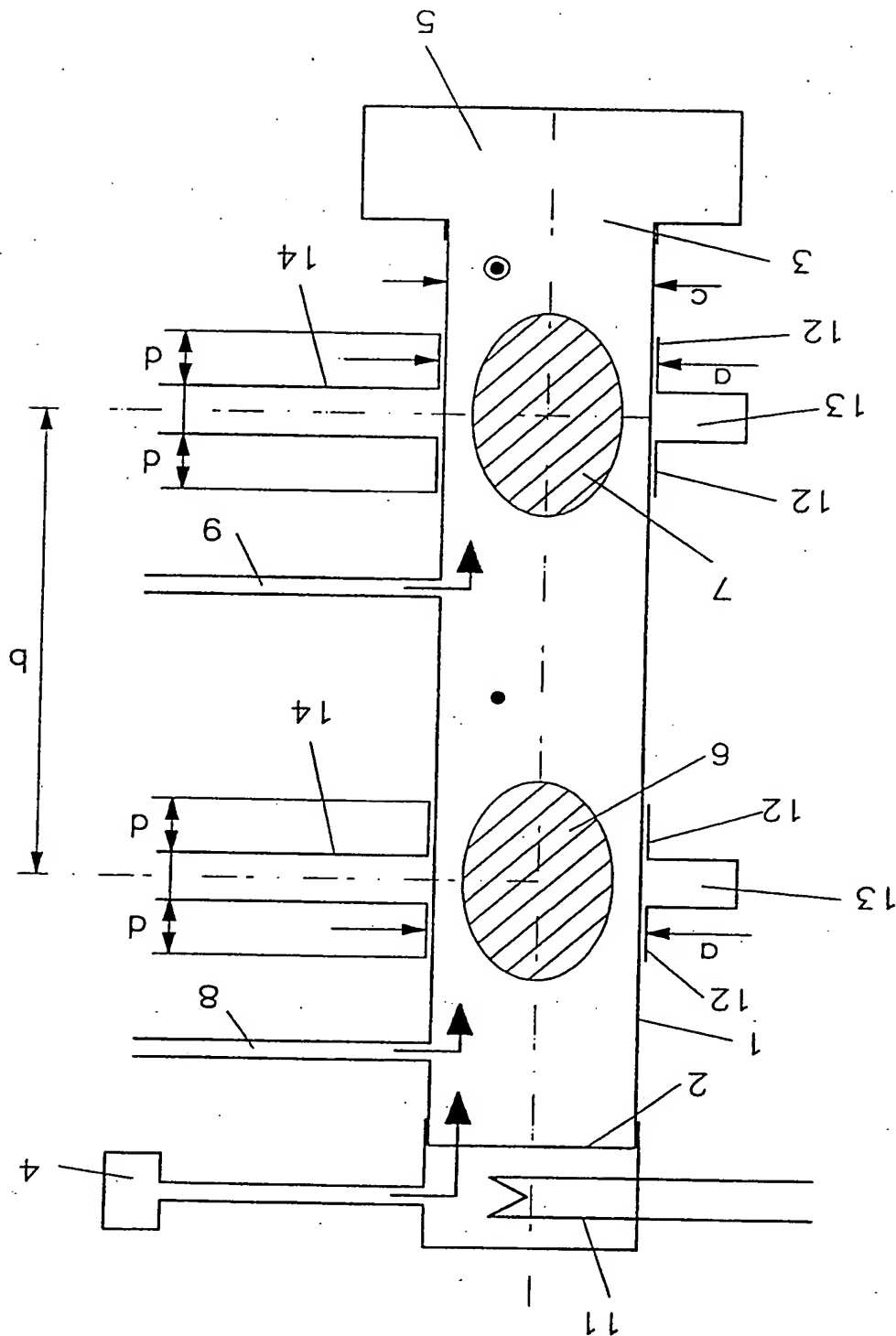
**Schutzansprüche:**

1. Beschichtetes Nanopulver, bei dem die einzelnen Partikel des Nanopulvers aus einem Kern und einer Hülle bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) der Kern einen Durchmesser zwischen 3 und 50 nm aufweist und aus einer Verbindung eines Metalls mit einem Nichtmetall besteht, und,
  - b) die Hülle eine Dicke zwischen 1 und 5 nm aufweist und aus einer Verbindung eines weiteren Metalls mit dem Nichtmetall des Kerns besteht.
2. Beschichtetes Nanopulver nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Kern mit einem Durchmesser zwischen 4 und 10 nm.
3. Beschichtetes Nanopulver nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Nichtmetall zwei- oder mehrwertig ist.
4. Beschichtetes Nanopulver nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Nichtmetall Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff darstellt.
5. Vorrichtung zur Herstellung des beschichteten Nanopulvers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 mit
  - a) einem Reaktionsrohr (1) mit einem ersten (2) und einem zweiten (3) offenen Ende, wobei das erste offene Ende (2) gasdicht mit einer Vorrichtung (4), die die Durchströmung des Reaktionsrohres (1) mit einem Reaktionsgas

9403581



1050048



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

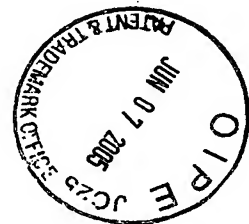
03.03.94

- ermöglicht, und das zweite offene Ende (3) mit einer Pulversammelvorrichtung (5) verbunden ist,
- b) zwei räumlich voneinander getrennten Bereichen (6, 7) innerhalb des Reaktionsrohres (1), in denen ein Mikrowellenplasma erzeugt werden kann,
  - c) zwei Gaszuleitungen (8, 9), von denen eine (8) zwischen dem ersten offenen Ende (2) und dem ersten (6) der räumlich voneinander getrennten Bereiche und die zweite (9) zwischen den beiden räumlich voneinander getrennten Bereichen (6, 7) in das Reaktionsrohr (1) einmünden.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5 mit einer Heizvorrichtung (11) für das Reaktionsgas.
  7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6 mit jeweils einem Dämpfungsrohr (12) für Mikrowellenstrahlung, die das Reaktionsrohr (1) außen an den räumlich voneinander getrennten Bereichen (6, 7) umgeben, wobei mittig in jedes Dämpfungsrohr (12) eine Zuleitung (14) für Mikrowellenstrahlung mit rechteckigem Querschnitt einmündet und der Zuleitung (14) ein Kurzschlußschieber (13) mit rechteckigem Querschnitt gegenüberliegt, so daß das Dämpfungsrohr (12) an den Stellen der Zuleitung (14) und des Kurzschlußschiebers (13) jeweils zwei Stutzen einer Länge  $d$  bildet.
  8. Vorrichtung nach Anspruch 7 mit einem Dreischraubentransformator, der vor dem Reaktionsrohr (1) und vor dem Kurzschlußschieber (13) liegt.
  9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8 mit einem Durchmesser  $c$  des Reaktionsrohres (1), der kleiner ist als die Hälfte der langen Querschnittsseite der Zuleitung (14).
  10. Vorrichtung nach Anspruch 7, 8 oder 9 mit einem Durchmesser  $a$  des Dämpfungsrohres (12), der kleiner ist als die halbe Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung.

9403501

03.03.94

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10 mit Stützen einer Länge  $d$ , die den dreifachen Innendurchmesser des Reaktionsrohres (1) übersteigt.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, bei der der Abstand der beiden räumlich voneinander getrennten Bereiche (6, 7) jeweils von ihrer Mitte aus gemessen mindestens  $3d$  beträgt.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 12 mit einem Reaktionsrohr (1) aus Quarzglas.



9403581